

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-247853
(43)Date of publication of application : 14.09.2001

(51)Int.Cl. C09K 3/14
B24B 37/00
H01L 21/304

(21) Application number : 2001-004842

(71)Applicant : FUJIMI INC
FUJIMI AMERICA INC

(22) Date of filing : 12.01.2001

(72)Inventor : INA KATSUYOSHI
RADER W SCOTT
SHEMO DAVID M
HORI TETSUJI

(30)Priority

Priority number : 2000 502336 Priority date : 11.02.2000 Priority country : US

(54) ABRASIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an abrasive composition which allows the abrasion of copper and a tantalum-containing compound to the same extent at a high abrasion speed in CMP processing process in the preparation of a semiconductor device containing a copper film and a tantalum-containing compound, shows a high selectivity and is suitably used for first abrasion or second abrasion.

SOLUTION: This abrasive composition comprises an abrasive, an anticorrosive, an oxidizing agent, an acid, a pH adjustor and water, has a pH within the range of from 2 to 5 and contains a colloidal silica or a fumed silica as the abrasive. Here, the primary particle size of the abrasive is ≤ 20 nm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-247853

(P2001-247853A)

(43) 公開日 平成13年9月14日(2001.9.14)

(51) Int. C1.7

C 0 9 K 3/14

識別記号

5 5 0

F I

テ-マコ-ト(参考)

C 0 9 K 3/14 5 5 0 C

5 5 0 Z

B 2 4 B 37/00

B 2 4 B 37/00 H

H 0 1 L 21/304 6 2 2

H 0 1 L 21/304 6 2 2 D

審査請求 未請求 請求項の数 1 1 O L

(全 1 0 頁)

(21) 出願番号 特願2001-4842(P2001-4842)

(71) 出願人 000236702

株式会社フジミインコーポレーテッド
愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番
地の1

(22) 出願日 平成13年1月12日(2001.1.12)

(71) 出願人 500452640

フジミアメリカ インコーポレーテッド
アメリカ合衆国、97070 オレゴン州、ウ
ィルソンビル、サウスウェスト コマース
サークル 9949

(31) 優先権主張番号 09/502336

(74) 代理人 100061273

弁理士 佐々木 宗治 (外3名)

(32) 優先日 平成12年2月11日(2000.2.11)

(33) 優先権主張国 米国(US)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】研磨用組成物

(57) 【要約】

【課題】 銅膜およびタンタル含有化合物を含む半導体デバイスの製造におけるC M P 加工プロセスにおいて、銅およびタンタル含有化合物を同程度でかつ大きな研磨速度で研磨することができ、選択比が高く、第1研磨または第2研磨の使用に好適な研磨用組成物を提供する。

【解決手段】 研磨材、防食剤、酸化剤、酸、pH調整剤および水を含んでなり、pHが2~5の範囲内であって、さらに研磨材がコロイダルシリカまたはフュームドシリカであり、研磨材の一次粒子径が20nm以下である研磨用組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 研磨材、防食剤、酸化剤、酸、pH調整剤および水を含んでなり、pHが2~5の範囲内であつて、さらに前記研磨材がコロイダルシリカまたはフュームドシリカであり、該研磨材の一次粒子径が20nm以下であることを特徴とする研磨用組成物。

【請求項2】 遷移金属不純物の含有量が10ppm以下であることを特徴とする請求項1記載の研磨用組成物。

【請求項3】 研磨材の含有量が組成物に対して1~10重量%の範囲内であることを特徴とする請求項1または2記載の研磨用組成物。

【請求項4】 防食剤がベンゾトリアゾール誘導体であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか記載の研磨用組成物。

【請求項5】 ベンゾトリアゾール誘導体がベンゾトリアゾールであり、含有量が0.1~0.5重量%の範囲内であることを特徴とする請求項4記載の研磨用組成物。

【請求項6】 酸化剤が過酸化水素であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか記載の研磨用組成物。

【請求項7】 過酸化水素の含有量が組成物に対して1~5重量%の範囲内であることを特徴とする請求項6記載の研磨用組成物。

【請求項8】 酸が硝酸、塩酸、硫酸、乳酸、酢酸、シユウ酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、酪酸およびマロン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか記載の研磨用組成物。

【請求項9】 酸の含有量が組成物に対して0.1~0.5重量%の範囲内であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか記載の研磨用組成物。

【請求項10】 pH調整剤が水酸化カリウムおよび水酸化アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか記載の研磨用組成物。

【請求項11】 pH調整剤の含有量が酸を含有させた状態でpHを2~5の範囲内に調整する量であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか記載の研磨用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体の表面平坦化加工の研磨に使用される研磨用組成物に係り、さらに詳しくは、銅およびタンタルまたはタンタル含有化合物を含む表面の平坦化加工時の研磨において、優れた平坦化特性を有し、かつ優れた研磨表面の形成に適用可能な研磨用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年のコンピューターを始めとするいわ

10

20

30

40

50

ゆるハイテク製品の進歩は目覚ましく、これに使用される部品、例えばULSIは、年々高集積化・高速化の一途を辿っている。これに伴い、半導体デバイスのデザインルールは年々微細化が進み、デバイス製造プロセスでの焦点深度は浅くなり、パターン形成面に要求される平坦性は厳しくなってきてている。

【0003】 また、従来より半導体デバイスの加工プロセスに関してその効率化が種々図られており、例えば米国特許第5,391,258号および米国特許第5,476,606号において、金属とシリカの複合材を研磨する合成物、特にその各材料に対する除去に最適な選択性の技術が開示されている。そして、これらの特許は、シリカの除去速度を抑制することによるタングステンとシリカ複合材間の除去の選択性を向上させることを目的としている。

【0004】 また、近年配線の微細化による配線抵抗の増大に対処するため、配線材料としてタングステン配線およびアルミニウム配線に代わり銅配線の使用が検討されている。銅は、その性質上エッチングが難しく、そのため以下のようないくつかのプロセスが必要とされる。すなわち、絶縁膜上に配線溝および孔を形成した後、スパッタリング法またはメッキ法により配線用の銅を成膜し（いわゆるダマシン法）、ついで、絶縁膜上に堆積した不要な銅膜を機械的研磨と化学的研磨とを組み合わせたメカノケミカル研磨（Chemical Mechanical Polishing、以下「CMP」という）により除去する。

【0005】 しかしながら、前述のプロセスでは、銅原子が絶縁膜中へ拡散しデバイス特性を劣化させることがある。そこで、銅原子の拡散を防止する目的で、配線溝または孔を形成した絶縁膜上にバリア層を設けることが検討されている。このようなバリア層の材料としては、タンタルまたは窒化タンタル（以下、これらを総称して「タンタル含有化合物」という）がデバイスの信頼性の観点から最も優れており、今後最も採用される可能性が高い。

【0006】 従って、このような銅膜およびタンタル含有化合物を含む半導体デバイスのCMP加工プロセスは、まず最表層にある銅膜、ついでバリア層であるタンタル含有化合物をそれぞれ研磨し、さらに二酸化ケイ素または酸フッ化ケイ素等の絶縁膜に達した時点で研磨を終了することとなる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上記のような銅配線形成のためのCMP加工プロセスは、以下のようないくつかの問題がある。すなわち、最も懸念される問題としては、研磨後の銅配線が絶縁膜に比べて窪んだ状態（いわゆるディッシング）を生じること、および、密に配線が形成される部分が他の部分に比べて窪んだ状態（いわゆるエロージョン）を起こすことが挙げられる。理想的なプロセスと

しては、1種類の研磨用組成物のみを使用し、1回の研磨工程で、銅膜およびタンタル含有化合物膜を研磨により均一に除去し、さらに絶縁膜に達した時点で確実に研磨を終了させるものである。

【0008】また、銅配線については、配線層全てについてその実用化が望まれてきている。すなわち、最上層の場合は銅の成膜厚が $2\text{ }\mu\text{m}$ (20000 \AA) に達し、最下層の場合は 3000 \AA 程度である。なお、バリア膜であるタンタル含有化合物の成膜厚は、全ての層で $200\sim500\text{ \AA}$ 程度とほぼ同じである。これらの状況を鑑み、上層の銅配線と下層の銅配線のプロセスを分けて考える必要があった。

【0009】すなわち、上層の銅配線に対しては、従来から提案されているいわゆる2ステップ研磨による方法が有力である。この場合のプロセスとしては、まず第1研磨にて銅膜のみを高い研磨速度（一般的には $5000\text{ \AA}/\text{min}$ 以上）で研磨し、① $1000\sim2000\text{ \AA}$ の銅膜を残し、バリア膜の手前で研磨を終える方法と、②除去すべき銅膜を全て研磨除去し、バリア膜に達した後研磨を終える方法との2通りにおいて研磨の終点とする。どちらの方法においても、第1研磨に要求される性能は、銅膜に対する高い研磨速度であり、第2研磨に要求される性能は、バリア膜に対する高い研磨速度と絶縁膜に対する研磨速度の抑制である。

【0010】この2ステップ研磨の第1研磨用の研磨用組成物に関しては、例えば特開平7-233485号公報等において、アミノ酢酸およびアミド硫酸から選ばれる少なくとも1種類の有機酸と酸化剤と水とを含有する銅系金属膜の研磨液、およびこの研磨液を使用した半導体デバイスの製造方法が開示されている。

【0011】この研磨液を使用し銅膜を研磨すると、比較的大きな研磨速度（一般的には $5000\text{ \AA}/\text{min}$ 程度）が得られる。これは銅膜表面の銅原子が酸化剤の作用により銅イオンとなり、この銅イオンをキレート性化合物が取り込むことにより、高い研磨速度が得られるものと推察され、この研磨用組成物は、上層の銅配線の形成における第1研磨用として有用であろう。

【0012】しかしながら、従来には、上記の指針に基づくCMP加工プロセスにおいてタンタル含有化合物膜、すなわち第2研磨用として使用できる理想的な研磨用組成物は提案されていなかった。このような状況を鑑み、本発明者らは、既に研磨材、タンタルを酸化することができる酸化剤、酸化タンタルを還元することができる還元剤および水を含有させたことを特徴とした研磨用組成物およびそれを用いた研磨方法（特願平10-342106号公報）を提案している。そして、これをさらに改善した、研磨材、シュウ酸、エチレンジアミン誘導体、ベンゾトリニアゾール誘導体および水を含有させた研磨用組成物、並びに、研磨材、シュウ酸、エチレンジアミン誘導体、ベンゾトリニアゾール誘導体、過酸化水素お

および水を含有させた研磨用組成物（特願平11-266049号公報）を提案しており、この発明により、確かに高い研磨速度でタンタル含有化合物を研磨することができ、第2研磨用の研磨用組成物として使用することは可能である。

【0013】そこで、前記研磨用組成物を用い研磨をすると、タンタル含有化合物に対してある程度の研磨速度は達成できるものの、絶縁膜の研磨速度に対するタンタル含有化合物の研磨速度の比（以下、単に「選択比」という）がせいぜい4程度であり、絶縁膜で研磨を確実に終了するにはプロセスマージンが狭く、結果として歩留まりの低下を招いていた。すなわち、バリア膜に対する高い研磨速度を維持し、かつ絶縁膜に対する研磨速度の抑制が可能な研磨用組成物の開発が切望されている。

【0014】また、前述のように、下層の銅配線の場合、銅の成膜厚さが $3000\sim4000\text{ \AA}$ となり、それを2回の研磨に分けて研磨を行うことは、工程の煩雑さ、コスト面からも不利となる。また、特開平7-233485号公報等のように、アミノ酢酸またはアミド硫酸で銅膜を研磨する場合は銅に対する研磨速度が高すぎるため、プロセス管理上その採用は困難である。そこで、銅膜とバリア膜を連続的に研磨し、絶縁膜で研磨を止めたいという新たな要求が持ちあがってきた。その場合、研磨用組成物として要求される性能は、銅膜の研磨速度とバリア膜の研磨速度を同程度にし、絶縁膜の研磨速度を極力抑制することである。すなわち、銅膜およびバリア膜を同程度かつある程度高い研磨速度で研磨でき、さらに絶縁膜に対する研磨速度を抑制した研磨用組成物の開発が切望されている。

【0015】本発明は、上記のような課題を解決するためになされたもので、銅膜およびタンタル含有化合物を含む半導体デバイスの製造におけるCMP加工プロセスにおいて、銅およびタンタル含有化合物を同程度でかつ大きな研磨速度で研磨することができるとともに、選択比が高く、さらに第1研磨または第2研磨の使用に好適な研磨用組成物を提供することを目的としたものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明に係る研磨用組成物は、研磨材、防食剤、酸化剤、酸、pH調整剤および水を含んでなり、pHが2~5の範囲内であって、さらに研磨材がコロイダルシリカまたはフュームドシリカであり、研磨材の一次粒子径が 20 nm 以下であることを特徴とするものである。

【0017】本発明に係る研磨用組成物は、遷移金属不純物の含有量が 10 ppm 以下であることを特徴とするものである。

【0018】本発明に係る研磨用組成物は、研磨材の含有量が組成物に対して $1\sim10\text{ 重量\%}$ の範囲内であることを特徴とするものである。

【0019】本発明に係る研磨用組成物は、防食剤がベンゾトリアゾール誘導体であることを特徴とするものである。

【0020】本発明に係る研磨用組成物は、ベンゾトリアゾール誘導体がベンゾトリアゾールであり、含有量が0.1～0.5重量%の範囲内であることを特徴とするものである。

【0021】本発明に係る研磨用組成物は、酸化剤が過酸化水素であることを特徴とするものである。

【0022】本発明に係る研磨用組成物は、過酸化水素の含有量が組成物に対して1～5重量%の範囲内であることを特徴とするものである。

【0023】本発明に係る研磨用組成物は、酸が硝酸、塩酸、硫酸、乳酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、酪酸およびマロン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とするものである。

【0024】本発明に係る研磨用組成物は、酸の含有量が組成物に対して0.1～0.5重量%の範囲内であることを特徴とするものである。

【0025】本発明に係る研磨用組成物は、pH調整剤が水酸化カリウムおよび水酸化アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とするものである。

【0026】本発明に係る研磨用組成物は、pH調整剤の含有量が酸を含有させた状態でpHを2～5の範囲内に調整する量であることを特徴とするものである。

【0027】以下、本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の説明は本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明を限定するものではない。

【0028】なお、本発明の以下の記述において、第1研磨工程および第2研磨工程はそれぞれ「1研」とおよび「2研」と記し、各研磨工程における研磨加工能力は「研磨速度」と記す。また、本発明では、「バリア膜」は「タンタル含有化合物」を意味し、「除去すべき銅膜」または「除去すべきバリア膜」は、研磨終了後、銅配線を形成するのに残存してはならない銅膜またはバリア膜を意味して、最終的には配線溝または孔に埋設された部分以外の全てを指すものとする。そして、「絶縁膜」は、二酸化ケイ素および酸フッ化ケイ素の両者を指し、「選択比」は、絶縁膜の研磨速度に対するバリア膜の研磨速度の比を示す。例えば絶縁膜の研磨速度が100でありバリア膜の研磨速度が500の場合は選択比は5となる。

【0029】<研磨材>本発明に係る研磨用組成物の成分の1つである研磨材は、いわゆる砥粒としての役割をもち、CMP加工プロセスにおける機械的研磨の一翼を担うものである。従来のCMP加工プロセスに用いられる研磨材としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、窒化ケイ素、酸化ジルコニウム、炭化ケ

イ素および二酸化マンガン等が挙げられる。これらのうち本発明に用いられる研磨材としては、防食剤、酸化剤、酸、pH調整剤などとの共存下においても安定であることが必要で、これら含有物に対して化学的に安定な二酸化ケイ素を用いることが望ましい。

【0030】さらに、二酸化ケイ素のうち、一次粒子径が20nm以下のものであり、研磨用組成物中の遷移金属の含有量が10ppm以下であることが肝要である。これらの要件を満たす二酸化ケイ素としては、コロイダルシリカまたはフェームドシリカであり、コロイダルシリカの製造方法の主な例としては、ケイ酸ナトリウムをイオン交換して得られた超微粒子コロイダルシリカを粒子成長させるものと、アルコキシランを酸またはアルカリで加水分解させて製造するもの（いわゆるゾルゲル法によるコロイダルシリカ）との2種があるが、これらのうち、比較的純度の高いコロイダルシリカが製造できるゾルゲル法によるコロイダルシリカを用いるのが好ましい。また、フェームドシリカは、四塩化ケイ素、水素および酸素を燃焼反応させることにより製造され、三次元的なネットワーク構造を有しているが、本発明に係る研磨用組成物の成分の1つとして使用する場合は、そのネットワークを混練機、分散機などで解碎し、コロイド状の分散となるよう加工して用いる。

【0031】なお、本発明に係る研磨材の一次粒子径は、窒素吸着法(BET法)によって測定される比表面積から算出される一次粒子径、および、電子顕微鏡観察(SEM)により計測された一次粒子径の両者を指す。なお、BET法による一次粒子径は、研磨材として二酸化ケイ素を用いる場合、一次粒子径=2727/(比表面積)の式により求められる。

【0032】また、本発明に係る研磨材は、前述したように機械的研磨の役割を果たすが、その研磨力は、銅およびタンタル含有化合物に対しての研磨力を高めるため、絶縁膜に対しての研磨力を抑制することが肝要となる。さらに詳しくは、研磨と同時に形成される銅膜上層の酸化銅およびタンタル含有化合物膜上層の酸化タンタルに対しては研磨を促進し、絶縁膜に対しては研磨速度を抑制することが必要である。そのため最適な一次粒子径は20nm以下であり、20nmを越えた場合は絶縁膜に対する研磨が十分抑制できず、その結果選択比が小さくなってしまふ。また、研磨材の含有量は、組成物に対して1～10重量%の範囲内が好ましい。含有量が1重量%に満たないと、機械的研磨能は不十分となりタンタル含有化合物に対して高い研磨速度は得られず、10重量%を越えると、絶縁膜の研磨速度が大きくなつて高い選択比が得られない。

【0033】<防食剤>本発明に係る研磨用組成物の成分の1つである防食剤は、銅の研磨速度を所望の値まで減ずるため、および、研磨後の銅膜表面の腐蝕を防止するために含有される。防食剤としては、ベンゾトリアゾ

ール誘導体であり、好ましくはベンゾトリアゾールである。このベンゾトリアゾールの作用は、ベンゾトリアゾール誘導体にも同様に具備されるものと考えられる。ベンゾトリアゾール誘導体としては、ベンゾトリアゾール、2-メチルベンゾトリアゾール、2-フェニルベンゾトリアゾール、2-エチルベンゾトリアゾールおよび2-プロピルベンゾトリアゾールなどが挙げられる。防食剤の含有量は、組成物に対して0.1～0.5重量%の範囲内が好ましく、0.1重量%に満たない場合は、銅を非常に高い研磨速度で研磨できるが、研磨後に腐蝕の発生を抑制できず好ましくない。また、0.5重量%を越えた場合は、ベンゾトリアゾール自体が水に溶けにくくなり、その結果、完全に溶解できないまたは低温下で析出するおそれがあり好ましくない。

【0034】<酸化剤>本発明に係る研磨用組成物の成分の1つである酸化剤は、銅およびタンタル含有化合物を酸化させるために含有される。酸化剤としては、過酸化水素であり、その過酸化水素は、金属イオンを含まないため半導体デバイスを汚染する危険性が少なく、しかも銅膜およびタンタル含有化合物膜を酸化するには十分な酸化力を有している。

【0035】過酸化水素の含有量は、組成物に対して1～5重量%の範囲内が好ましく、1重量%に満たない場合は、銅およびタンタル含有化合物を酸化するには十分とは言えず好ましくない。また、5重量%を越えた場合は、酸化力が高すぎるため研磨後も銅表面が深く酸化され、その後の酸化膜除去（主に洗浄にて実施される）が困難となり好ましくない。

【0036】<酸>本発明に係る研磨用組成物の成分の1つである酸は、pHを下げる効果があれば如何なるものを使用してもよく、具体的には硝酸、塩酸、硫酸、炭酸、リン酸のような無機酸、および、乳酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、酪酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリソ酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸のような有機酸等が挙げられる。本発明では、これらのうち比較的純度が高く安価に供給可能な硝酸、塩酸、硫酸、乳酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、酪酸およびマロン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種類を用いる。但し、研磨材自身を溶解させるおそれのあるフッ酸は本発明に係る酸として好ましくない。

【0037】酸の含有量は、組成物に対して0.1～0.5重量%の範囲内が好ましい。酸の含有は、pHを下げるによって銅をイオン化させる効果を発現する。しかしながら、銅をイオン化させると共にpHも上昇する。従って、研磨と共に発生する銅イオンの量も鑑み、その銅イオン存在下においてもpHを2～5に保つのがよく、研磨用組成物に緩衝効果が具備されているのが好ましい。この指針に基づき酸の含有量は決定される。すなわち、研磨用組成物の供給速度と銅の研磨速度

を鑑み、研磨によりすべて銅がイオン化されたとしてもpHがほぼ維持される量とするのが好ましい。

【0038】以下、具体的に示す。8インチのウェーハーを用い、銅膜を2000Å/m²の研磨速度で除去するとともに、研磨用組成物の供給速度を150ml/m²とし、酸としてコハク酸を使用すると仮定すると、1分あたりの銅の研磨量は、

$$\text{（研磨速度）} \times \text{（ウェーハ一面積）} \times \text{（銅比重）} = \\ (0.2 \times 10^{-4}) \times (10 \times 10 \times 3.14) \times 8.$$

となり、モル数で示すと、

$$\text{（銅の研磨量）} / \text{（銅の原子量）} = 0.06 / 63.5 \\ 5 = 0.00094 \text{ mol}$$

となる。この銅すべてがコハク酸と塩を形成すると仮定し、さらに緩衝効果を考えて、上記銅の2倍のモル数（0.0019mol）のコハク酸（分子量118）を研磨用組成物中に含有させるとする。コハク酸の必要量は、

$$\text{（コハク酸の分子量）} \times \text{（銅の2倍のモル数）} = 118 \\ 20 \times 0.0019 = 0.22 \text{ g}$$

となる。また、研磨用組成物の供給速度を考慮すると、コハク酸の含有量は、

$$\text{（コハク酸の必要量）} / \text{（供給速度）} = 0.22 / 15 \\ 0 = 0.15 \text{ 重量\%}$$

となる。

【0039】以上の計算および様々な酸の分子量または当量を考慮し、本発明の酸の含有量としては、0.1重量%以上が好ましい。一方、酸を過度に含有させた場合は、酸が研磨用組成物中に溶解しきれず、低温下で析出したりあるいは廃液処理費のコストアップなど研磨とは関わりのない別の因子によって好ましくない。従って、酸の含有量は0.5重量%以下が好ましい。

【0040】<pH調整剤>本発明に係る研磨用組成物の成分の1つであるpH調整剤は、本発明に係る酸により下げられたpHを本発明におけるpHの規定内に上げるために含有される。従って、pH調整剤としては、前記目的を達するものであれば如何なるものを使用してもよく、具体的には水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、ヒドロキシルアミン、水酸化トリメチルアミン、炭酸アンモニウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化バリウムおよび水酸化ストロンチウムなどが挙げられる。本発明では、これらのうち比較的純度が高く安価に供給可能な水酸化カリウムおよび水酸化アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種類を用いる。

【0041】pH調整剤の含有量は、前記酸との混在下でpHを2～5に調整できる範囲が好ましく、具体的な含有量の範囲は、酸の含有量および当量により一義的に決定される。

及する。図1に銅のPourbaix図を示す。本発明に係る研磨用組成物は、酸化剤が含有されているため、酸化還元電位は図上の上側に位置し、pHは2~5の範囲内である。この図によれば、本発明に係る研磨用組成物中での銅の安定状態は銅イオンであり、pHの規定および酸化剤の含有により銅の研磨が促進される。また、本発明の必須条件である防食剤は、銅表面に安定な保護膜を形成して研磨を抑制する。この研磨促進効果と研磨抑制効果のバランスを維持することにより、銅の研磨速度を適正值に導く。

【0043】<水>本発明に係る研磨用組成物の成分の1つである水は、上記の各成分が正確にその役割を果たせるように、不純分を極力減らしたものを使用することが好ましい。すなわち、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去し、フィルターを通して懸濁物を除去したものまたは蒸留水を使用することが好ましい。

【0044】<研磨用組成物>本発明に係る研磨用組成物は、上記各成分、すなわちコロイダルシリカまたはフュームドシリカでその一次粒子径が20nm以下の研磨材と、防食剤と、酸化剤と、酸と、pH調整剤とを水に混合し、溶解または分散させることにより調製する。研磨材はこの組成物中に均一に分散して懸濁液となり、他の成分は水に溶解する。この混合、溶解または分散の方法は任意であり、例えば翼式攪拌機による攪拌または超音波分散を用いてもよい。

【0045】また、本発明に係る研磨用組成物は、比較的高濃度の原液として調製して貯蔵または輸送などをし、実際の研磨加工時に希釀して使用することもできる。前述の濃度範囲は、実際の研磨加工時のものとして記述したものであり、使用時に希釀する使用方法をとる場合は、貯蔵または輸送などの状態においてより高濃度の溶液となることは言うまでもない。また、酸化剤として過酸化水素を用いる場合、輸送中、保存中に過酸化水素が分解するおそれがあるため、実際に使用する直前に所定量を混合し研磨用組成物を調整するのが好ましい。さらに、各成分の含有量は、研磨時に最終的に調製される組成物での含有量を規定したものであり、研磨直前に酸化剤である過酸化水素を加えた場合は、その増分も加味した組成物として各種含有量が規定される。

【0046】さらに、本発明に係る研磨用組成物は、許容される遷移金属の含有量が、全遷移金属を合算して10ppm以下、好ましくは1ppm以下である。一般的に遷移金属は複数の電価状態を持つ。例えば鉄イオンの場合は2価および3価の状態を、銅イオンの場合は1価および2価の状態を有する。これらの遷移金属が研磨用組成物内に存在すると、過酸化水素の分解反応を促進する。従って、遷移金属が研磨用組成物内に含有されると、過酸化水素は徐々に分解し、その結果、銅およびタンタル含有化合物の研磨速度が時間の経過と共に減少する。よって、遷移金属不純物の含有量を上記範囲内とす

ることが好ましい。なお、カリウム、ナトリウムおよびストロンチウムなどのアルカリ金属と、カルシウム、マグネシウムおよびバリウムなどのアルカリ土類金属とは、その性質上複数の電価状態を持たないため過酸化水素の分解には全く寄与せず、その含有量の規定は特にない。

【0047】そして、本発明に係る研磨用組成物を用いた場合の銅膜、タンタル含有化合物膜および絶縁膜に対する研磨機構を次のように推測する。まず、銅膜および

10 タンタル含有化合物膜に対しては、酸化剤である過酸化水素の効果により酸化膜が形成される。その酸化膜は、過酸化水素の強い酸化作用により、通常の自然酸化による酸化膜より比較的脆弱な酸化膜が形成されるものと推定される。その後、形成された酸化膜は、研磨材であるコロイダルシリカまたはフュームドシリカによって機械的に研磨される。なお、本発明に係る研磨用組成物は、銅またはタンタルとキレートを形成し、研磨を促進させるものではない。また、防食剤の含有は、銅の研磨速度を所望の値まで減ずるためと、研磨後の銅膜表面の腐蝕を防止するためとであり、タンタル含有化合物の研磨速度には影響を与えない。さらに、pHの調整は、銅およびタンタル含有化合物の酸化を加速するためであり、銅をイオン化するのに最適な状態を創出するため実施される。従って、pHが大きくなれば、銅の研磨は抑制される。一方、研磨材以外の成分（防食剤、過酸化水素、酸、pH調整剤、および、水）は絶縁膜の研磨に際し何の影響も与えない。よって、絶縁膜に対する研磨速度は研磨材の機械的研磨能のみに応じ決定され、この絶縁膜に対する研磨速度を抑制は、その一次粒子径を極力細かくすることによって実現される。

【0048】また、本発明に係る研磨用組成物を用いれば、銅とタンタル含有化合物膜（バリア膜）をほぼ同程度の研磨速度で研磨でき、かつ、絶縁膜を殆ど研磨しない研磨特性が得られる。具体的には、銅およびバリア膜に対しては500~2000Å/m inの研磨速度で研磨でき、絶縁膜に対しては5~50Å/m inの研磨速度に抑えられる。なお、この研磨速度の調整は、研磨機自体の設定によって自由に制御できる。すなわち、研磨圧力と、プレートおよびキャリアの回転数に伴う線速度との設定によって制御される。一般的には、研磨速度は、研磨速度 \propto 研磨圧力 \times 線速度の関係式により一義的に決定される。

【0049】また、本発明に係る研磨用組成物は、銅配線を内部に含む半導体デバイスの製造における銅およびタンタル含有化合物を研磨する工程の1研または2研に用いられる。

【0050】1研に用いる場合は、例えば銅の成膜厚が5000Å以下の場合（主に下層配線層になる）に有効であり、2研に用いる場合は、例えば銅の成膜厚が5000Å以上の場合（主に上層配線層になる）に有効であ

る。さらに詳しく言及すれば、例えば銅の成膜厚が4000Åの場合、銅に対する研磨速度を2000Å/minに設定すれば、理想的に研磨は約2分間で終えることができ、面内に不均一（研磨の不均一、成膜厚の不均一の両者を含む）があったとしても、約3分間研磨すれば全ての除去すべき銅膜およびタンタル含有化合物膜を研磨し、しかも絶縁膜の研磨量は、最も研磨が進行したところでも100Å以下に抑えられる。また、銅の成膜厚が1μm(10000Å)の場合は、1研として例えば銅に対してキレート効果を示す研磨用組成物（例えばアミノ酢酸など）を用い、銅のみを5000Å/minの研磨速度で約2分間研磨し、ついで残存している銅膜およびタンタル含有化合物膜を、その研磨速度の例えは800Å/min程度に設定して本発明に係る研磨用組成物を用いて約1分間2研すれば、ほぼ平坦な研磨面が得られる。

【0051】さらに、今後技術が進歩すると、銅配線と、いわゆるLow-k材（比誘電率が1.5～2.5の絶縁材料）とを組み合わせた半導体デバイスの開発も進む。その際、Low-k膜上に約1000Å程度のシリカ膜または酸フッ化ケイ素が形成される（このLow-k膜上形成されるシリカ膜または酸フッ化ケイ素膜は、一般的にはキャップ材と呼ばれる）。そこでのCMP加工プロセスに要求される性能は、キャップ材とタンタル含有化合物膜（バリア膜）との高い選択性であり、本発明に係る研磨用組成物は、酸化剤およびpHを最適化すれば、50以上の選択比も可能となり、非常に有効であることが期待される。

【0052】本発明に使用されるpH調整のために含有される酸のうち、2つのカルボキシル基を有する酸については、米国特許5,391,258号および米国特許第5,476,606号にも開示されている。しかしながら、本発明において、pH調整のために含有される*

*酸は、2つのカルボキシル基を含有しない酸を用いてもその結果は顕著であり、また前記米国特許において効果が現れなかったコハク酸や、さらにシュウ酸（シリカの除去速度を抑制せず、促進させる酸）を用いても、本発明に係る研磨材の規定およびpHの規定により見事に抑制される。

【0053】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、実施例を用いて具体的に説明する。なお、本発明は10その要旨を越えない限り、以下に説明する実施の形態に限定されるものではない。また、実施例に示される組成物の含有量は研磨直前の最終組成物の含有量を意味する。

【0054】

【実施例】実施例1～7および比較例1

＜研磨用組成物の内容および調製＞研磨材としてゾルゲル法にて作製し一次粒子径が13nmのコロイダルシリカと、防食剤としてベンゾトリアゾールと、表1に示す各種の酸とを表1に示す割合で配合されるように水に混合し、その後、混合液のpHが2～5の範囲内になるようpH調整剤として水酸化カリウム(KOH)を添加し、さらに、酸化剤として過酸化水素を表1に示す割合で配合されるように研磨直前に混合して実施例1～7および比較例1の研磨用組成物を調製した。なお、過酸化水素は市販の31%水溶液を用いた。また、比較例1は酸およびpH調整剤が混合されていないものとした。そして、調製された実施例1～7および比較例1の各研磨用組成物の遷移金属の含有量をICP-MS法にて測定したところ、各研磨用組成物において、全遷移金属の合算した値はその最大値においても0.6ppm以下であった。

【0055】

【表1】

| 例番号 | 研磨材 | | ベンゾトリアル 含有量 (重量%) | 酸 種類 | 含有量 (重量%) | pH 調整剤 | 過酸化 水素 (重量%) | pH | 研磨速度(Å/min) | | | 面状態 |
|------|---------------|--------------|-------------------------|---------|--------------|-----------|--------------------|-----|-------------|------------|------|-----|
| | 1次粒子径 (nm) | 含有量 (重量%) | | | | | | | 銅 | 塗化 タンタル | TEOS | |
| 実施例1 | 13 | 5 | 0.3 | シュウ酸 | 0.1 | KOH | 3 | 3.4 | 1,126 | 880 | 23 | ◎ |
| 実施例2 | 13 | 5 | 0.3 | 硝酸 | 0.5 | KOH | 3 | 2.4 | 550 | 861 | 23 | ◎ |
| 実施例3 | 13 | 5 | 0.3 | 乳酸 | 0.5 | KOH | 3 | 3.2 | 755 | 818 | 21 | ◎ |
| 実施例4 | 13 | 5 | 0.3 | 酢酸 | 0.5 | KOH | 3 | 3.6 | 412 | 530 | 21 | ◎ |
| 実施例5 | 13 | 5 | 0.3 | コハク酸 | 0.5 | KOH | 3 | 2.9 | 434 | 859 | 25 | ◎ |
| 実施例6 | 13 | 5 | 0.3 | 塩酸 | 0.5 | KOH | 3 | 3.6 | 416 | 892 | 22 | ◎ |
| 実施例7 | 13 | 5 | 0.3 | クエン酸 | 0.5 | KOH | 3 | 4.2 | 840 | 929 | 20 | ◎ |
| 比較例1 | 13 | 5 | 0.3 | 無し | — | 無し | 3 | 7.1 | 87 | 61 | 8 | ◎ |

【0056】＜研磨試験＞被研磨物として、電解メッキ法で銅膜を10000Å成膜したウェーハー、スパッタリング法で窒化タンタル膜を2000Å成膜したウェーハーおよびCVD法で酸化ケイ素膜(TEOS膜)を1※

研磨機

Table Top Polisher (Engis
社製)

研磨パッド

IC-1000 (ロデールニッタ(株) 製)

研磨時間

1分間

定盤回転数

50 rpm

キャリア回転数

50 rpm

※0000Å成膜したウェーハーを、それぞれ3cm角の板状に切り出して加工し、実施例1～7および比較例1の各研磨用組成物を用いて、それぞれの成膜面を下記の条件で研磨した。

研磨加工圧力 2.6 p s i (約 185 g/cm²)
 研磨用組成物供給速度 50 m l / 分

【0057】研磨後、ウェーハーを順次洗浄して乾燥し、以下に示す装置および方法で、銅、窒化タンタルおよびTEOSの各研磨速度を求めた。得られた結果を表1に示す。

銅膜および窒化タンタル膜の研磨速度：抵抗式膜厚測定装置 RS-35C (KLA-Tencor社製)

TEOS膜の研磨速度：光学式膜厚測定器 Lambda-Acet (大日本スクリーン社製)

測定方法：ウェーハー内の膜厚を5点測定し、研磨前後の膜厚差から研磨速度を計算。

【0058】ついで、研磨後の銅膜ウェーハーを光学顕微鏡で観察し、下記の評価結果に基づいて研磨後の加工面状態の評価を行った。得られた結果を表1に示す。

◎：全く銅の腐蝕が見られない場合。

○：直径が0.5 μm以下の非常に小さな腐蝕がある場合。

×：直径が0.5 μmを越える腐蝕が観察された場合。

【0059】表1から明らかなように、比較例1のpH未調整の研磨用組成物は、銅膜および窒化タンタル膜をほとんど研磨できなかった。これに対して、実施例1～7の各研磨用組成物は、銅膜および窒化タンタル膜を大きな研磨速度で研磨することができ、TEOS膜の研磨速度を抑制することができた。つまり、選択比(窒化タンタル膜研磨速度/TEOS膜研磨速度)は20～50程度であり、この選択性により、プロセスマージンは広くなつて歩留まりの向上が期待できることがわかる。また、銅との選択比(銅膜研磨速度/窒化タンタル研磨速度)は0.4～1.3の範囲内であり、この範囲内であれば、実施例の研磨用組成物を1研として使用したい場合に選択比1に近いものを使用し、2研として使用したい場合は1研後のディッシング、エロージョンの状況を鑑み、適宜研磨用組成物を選定して用いることも可能であることがわかる。また、pHも2～5の範囲内に制御*

*することにより、良好な研磨特性を現出できることがわかる。

【0060】比較例2

実施例3の研磨用組成物に、故意に硝酸鉄を混合し、その鉄イオン濃度を20 ppmとした比較例2の研磨用組成物を調製した。その結果、硝酸鉄添加直後ば、表1と同程度の研磨特性を示したが、1日経過後に再測定したところ、銅および窒化タンタルに対する研磨速度が100 Å/min以下にまで減少していた。これは、鉄イオンの混入により過酸化水素が分解されたものと考えられ、遷移金属の含有量が0.6 ppm以下と低い実施例1～7の各研磨用組成物では、遷移金属により過酸化水素分解されず、銅および窒化タンタルに対する大きな研磨速度を維持できることがわかる。

【0061】実施例8～21および比較例3

<研磨用組成物の内容および調製>研磨材としてゾルゲル法にて作製し表2に示す各種の一次粒子径のコロイダルシリカと、防食剤としてベンゾトリアゾールと、表1に示す各種の酸とを表2に示す割合で配合されるように水に混合し、その後、混合液のpHが2～5の範囲内になるようにpH調整剤として水酸化カリウム(KOH)を添加し、さらに、酸化剤として過酸化水素を表2に示す割合で配合されるように研磨直前に混合して実施例8～21および比較例3の研磨用組成物を調製した。なお、過酸化水素は市販の31%水溶液を用いた。そして、調製された実施例8～21および比較例3の各研磨用組成物を用いて、実施例1と同様に研磨試験を行い、銅、窒化タンタルおよびTEOSの各研磨速度を求めるとともに、研磨後の加工面状態の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

【0062】

【表2】

| 例番号 | 研磨材 | | ベンゾトリ アゾール | 酸 種類 | pH 調整剤 (重量%) | 過酸化 水素 (重量%) | pH | 研磨速度(Å/min) | | | 面状態 | |
|-------|---------------|--------------|---------------|---------|--------------------|--------------------|-----|-------------|------------|-------|-----|---|
| | 1次粒子径 (nm) | 含有量 (重量%) | | | | | | 銅 | 窒化 タンタル | TEOS | | |
| 比較例3 | 30 | 5 | 0.3 | クエン酸 | 0.5 | KOH | 3 | 3.4 | 700 | 620 | 340 | ◎ |
| 実施例8 | 13 | 5 | 0.3 | クエン酸 | 0.5 | KOH | 3 | 3.3 | 920 | 850 | 20 | ◎ |
| 実施例9 | 5 | 5 | 0.3 | クエン酸 | 0.5 | KOH | 3 | 3.4 | 900 | 900 | 12 | ◎ |
| 実施例10 | 14 | 0.5 | 0.35 | 乳酸 | 0.5 | KOH | 3 | 3.4 | 456 | 446 | 17 | ◎ |
| 実施例11 | 14 | 1 | 0.35 | 乳酸 | 0.5 | KOH | 3 | 3.4 | 788 | 764 | 31 | ◎ |
| 実施例12 | 14 | 10 | 0.35 | 乳酸 | 0.5 | KOH | 3 | 3.4 | 1,426 | 959 | 130 | ◎ |
| 実施例13 | 14 | 12 | 0.35 | 乳酸 | 0.5 | KOH | 3 | 3.4 | 1,506 | 1,022 | 212 | ◎ |
| 実施例14 | 14 | 5 | 0.1 | 硝酸 | 0.5 | KOH | 3 | 3.4 | 544 | 939 | 88 | ○ |
| 実施例15 | 14 | 5 | 0.2 | 硝酸 | 0.5 | KOH | 3 | 3.4 | 324 | 911 | 82 | ◎ |
| 実施例16 | 14 | 5 | 0.4 | 硝酸 | 0.5 | KOH | 3 | 3.4 | 416 | 916 | 66 | ◎ |
| 実施例17 | 14 | 5 | 0.5 | 硝酸 | 0.5 | KOH | 3 | 3.4 | 412 | 857 | 47 | ◎ |
| 実施例18 | 14 | 5 | 0.35 | 乳酸 | 0.5 | KOH | 0.5 | 3.4 | 346 | 885 | 83 | ◎ |
| 実施例19 | 14 | 5 | 0.35 | 乳酸 | 0.5 | KOH | 1 | 3.4 | 430 | 916 | 89 | ◎ |
| 実施例20 | 14 | 5 | 0.35 | 乳酸 | 0.5 | KOH | 5 | 3.4 | 1,070 | 921 | 95 | ◎ |
| 実施例21 | 14 | 5 | 0.35 | 乳酸 | 0.5 | KOH | 7 | 3.4 | 918 | 81 | 96 | ◎ |

【0063】上記表1の酸が同一の実施例の結果を含めて実施例2の結果をみると、表2から明らかなように、研磨材の一次粒子径が異なる実施例7～9および比較例3においては、20 nmを越える一次粒子径の研磨材を

用いた比較例3のTEOS膜の研磨速度が大きくなり、選択比(窒化タンタル膜研磨速度/TEOS膜研磨速度)が1.8と低くなつて、TEOS膜(絶縁膜)に対する研磨が十分抑制できないことがわかる。これに対し

て、20 nm以下の一次粒子径の研磨材を用いた実施例7～9のTEOS膜の研磨速度は小さく、選択比（窒化タンタル膜研磨速度/TEOS膜研磨速度）も例えば実施例8では42.5と大きくなつて、銅膜および窒化タンタル膜に対する研磨を促進し、TEOS膜（絶縁膜）に対する研磨を十分抑制できることがわかる。

【0064】また、研磨材の含有量が異なる実施例3, 10～13においては、上述した研磨材の含有量の範囲、1～10重量%に含まれる実施例3, 11, 12は、TEOS膜の研磨速度が小さく高い選択比が得られ、機械的研磨が十分であることがわかり、他の実施例10, 13よりも好ましいことがわかる。

【0065】さらに、ベンゾトリアゾールの含有量が異なる実施例2, 14～17においては、いずれも上述した含有量、0.1～0.5重量%の範囲内に含まれ、銅膜の研磨速度を所望の値まで減ずることができるとともに、研磨後の銅膜表面の腐食を防止できることがわかる。

【0066】過酸化水素の含有量が異なる実施例3, 18～21においては、上述した過酸化水素の含有量の範囲、1～5重量%に含まれる実施例3, 19, 20は、銅膜と窒化タンタル膜との研磨速度のバランスが良く、高い選択比（窒化タンタル膜研磨速度/TEOS膜研磨速度）が得られ、化学的研磨が十分であることがわかり、他の実施例18, 21よりも好ましいことがわかる。

【0067】

【発明の効果】本発明に係る研磨用組成物は、研磨材、防食剤、酸化剤、酸、pH調整剤および水を含んでなり、pHが2～5の範囲内であつて、さらに研磨材がコロイダルシリカまたはフュームドシリカであり、研磨材の一次粒子径が20 nm以下であることを特徴とするものである。

【0068】これにより、銅膜およびタンタル含有化合物を含む半導体デバイスの製造におけるCMP加工プロセスにおいて、銅膜およびタンタル含有化合物に対する高い研磨速度と絶縁膜に対する低い研磨速度とを得ることができ、高い選択比が得られ、高い歩留まりで半導体デバイスの製造を行うことができる研磨用組成物を得ることができる。また、この研磨用組成物は、1研または

2研に用いることができる。

【0069】本発明に係る研磨用組成物は、遷移金属不純物の含有量が10 ppm以下であるので、遷移金属不純物による酸化剤の作用の抑制を防ぐことができ、銅膜およびタンタル含有化合物の研磨速度の低下を防ぐことができる。

【0070】本発明に係る研磨用組成物は、研磨材の含有量が組成物に対して1～10重量%の範囲内であるので、銅膜およびタンタル含有化合物に対する高い研磨速度と絶縁膜に対する低い研磨速度とを得ることができ、高い選択比の研磨用組成物を得ることができる。

【0071】本発明に係る研磨用組成物は、防食剤がベンゾトリアゾール誘導体で、ベンゾトリアゾール誘導体がベンゾトリアゾールであり、含有量が0.1～0.5重量%の範囲内であるので、研磨後の銅膜表面の腐食を抑制することができ、高い歩留まりで半導体デバイスの製造を行うことができる研磨用組成物を得ることができる。

【0072】本発明に係る研磨用組成物は、酸化剤が過酸化水素であり、過酸化水素の含有量が組成物に対して1～5重量%の範囲内であるので、銅膜およびタンタル含有化合物を十分酸化することができ、最適な化学的研磨を及ぼす研磨用組成物を得ることができる。

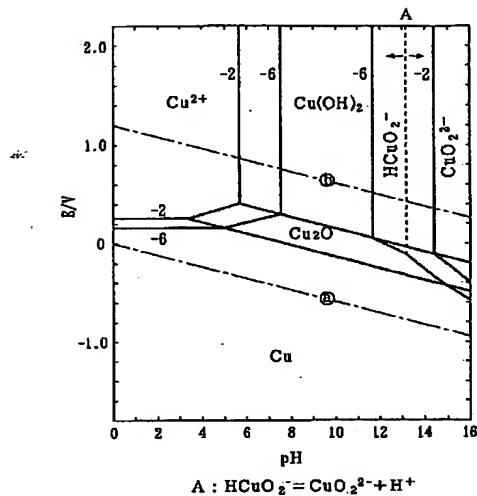
【0073】本発明に係る研磨用組成物は、酸が硝酸、塩酸、硫酸、乳酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、酪酸およびマロン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種類であり、酸の含有量が組成物に対して0.1～0.5重量%の範囲内であるので、銅膜に対して最適な化学的研磨を及ぼす研磨用組成物を得ることができる。

【0074】本発明に係る研磨用組成物は、pH調整剤が水酸化カリウムおよび水酸化アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種類であり、pH調整剤の含有量が酸を含有させた状態でpHを2～5の範囲内に調整する量であるので、銅膜に対する最適な化学的研磨を及ぼす酸の作用を十分發揮できる研磨用組成物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】銅のPourbaix図である。

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 伊奈 克芳

愛知県岩倉市大地町半田30 グランドール
岩倉102号

(72) 発明者 ダブリウ・スコット レイダー

アメリカ合衆国、97140 オレゴン州、サ
ウスウェスト グリーンゲイト シャーウ
ッド 17116

(72) 発明者 デイビッド エム. シモ

アメリカ合衆国、97006 オレゴン州、サ
ウスウェスト リサ ドライブ アロハ
19425

(72) 発明者 堀 哲二

愛知県岩倉市東町藤塚177 コスモハイツ
和佳101